

01.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月   9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 1 7 3 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 1 7 3 3 ]

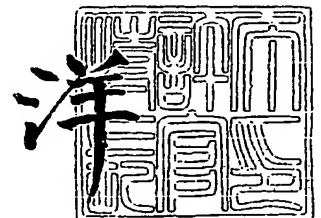
出   願   人            松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2036450113  
【提出日】 平成16年 2月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/10  
H05B 33/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
【氏名】 野田 直樹

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
【氏名】 上野 巖

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
【氏名】 西山 誠司

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
【氏名】 加藤 純一

【特許出願人】  
【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 139757  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0108331

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

多孔質発光体を含む発光素子であって、  
絶縁性蛍光体粒子を含む多孔質発光体を含み、前記多孔質発光体に所定以上の電界を印加して電荷移動させることにより、前記多孔質発光体を発光させることを特徴とする発光素子。

**【請求項 2】**

前記電荷移動により、多孔質発光体に電子雪崩による沿面放電を発生させて前記多孔質発光体を発光させる請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 3】**

多孔質発光体、電子放出体及び一対の電極を含む発光素子であって、  
前記多孔質発光体は無機蛍光体粒子を含み、かつ前記多孔質発光体は前記電子放出体から発生する電子によって照射されるように、前記電子放出体に隣接して配置され、  
前記一対の電極は前記多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置されていることを特徴とする発光素子。

**【請求項 4】**

前記電子放出体がかソード電極、ゲート電極、及び前記 2 つの電極の間に介在させたスピント型エミッタを含み、前記かソード電極と前記ゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、前記スピント型エミッタから放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 5】**

前記スピント型エミッタが円錐形状である請求項 4 に記載の発光素子。

**【請求項 6】**

前記スピント型エミッタがモリブデン、ニオブ、ジルコニウム、ニッケル、及びモリブデン鋼から選ばれる一種の金属で構成される請求項 4 に記載の発光素子。

**【請求項 7】**

前記電子放出体がかソード電極、ゲート電極、及び前記 2 つの電極の間に介在させたカーボンナノチューブを含み、前記かソード電極と前記ゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、前記カーボンナノチューブから放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 8】**

前記電子放出体が表面伝導型電子放出素子であって、金属酸化膜に間隙を設け、前記金属酸化膜に配備した電極に電界を印加することによって、前記間隙から発生した電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 9】**

前記電子放出体が、酸化膜を有するポリシリコンで挟持された酸化膜を有するシリコン微結晶からなり、前記酸化膜を有するシリコン微結晶に電圧を印加することにより発生させた電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 10】**

前記電子放出体がかソード電極、ゲート電極、及び前記 2 つの電極の間に介在させたウィスカーエミッタを含み、前記かソード電極と前記ゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、前記ウィスカーエミッタから放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 11】**

前記電子放出体がかソード電極、ゲート電極、及び前記 2 つの電極の間に介在させた炭化珪素又はダイヤモンド薄膜を含み、前記かソード電極と前記ゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、前記電子放出体から放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 12】**

前記一对の電極が多孔質発光体に形成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 13】

前記一对の電極が多孔質発光体を挟持するように形成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 14】

前記一对の電極が多孔質発光体に埋設されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 15】

前記多孔質発光体は、蛍光体粒子と前記多孔質発光体の内部の気体から構成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 16】

前記の気体は、常圧状態又は減圧状態の空気、及び不活性ガスから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 15 に記載の発光素子。

【請求項 17】

前記多孔質発光体は、蛍光体粒子と前記蛍光体粒子表面の絶縁層により構成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 18】

前記多孔質発光体は、蛍光体粒子と絶縁性繊維により構成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 19】

前記多孔質発光体は、蛍光体粒子と前記蛍光体粒子表面の絶縁層と絶縁性繊維により構成されている請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 20】

前記電子放出体から電子が放出され、前記電子が多孔質発光体の内部で雪崩的に沿面放電を発生させ、前記沿面放電により発生した電子が多孔質発光体の蛍光体粒子に衝突し、前記多孔質発光体が発光することからなる請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 21】

前記発光が常圧状態又は減圧状態の大気、及び不活性ガスから選ばれる少なくとも 1 つのガス雰囲気中で行われる請求項 20 に記載の発光素子。

【請求項 22】

前記一对の電極間に直流電界又は交番電界を印加する請求項 3 に記載の発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は発光素子に関するものである。特に多孔質発光体と電子放出体を含み、構成が比較的簡単で製造が容易であり、かつ低消費電力である大型ディスプレイの単位画素に適用できる発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、大型のフラットディスプレイとして液晶ディスプレイやプラズマディスプレイが広く使用されるようになってきているが、さらに高画質、高効率であるディスプレイを追求する開発が進められている。このようなディスプレイの候補として、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や電界放出ディスプレイ（FED）がある。非特許文献1にはELDについて、概ね次のように記載されている。前者は発光層である蛍光体に絶縁層を介して電界を加える構造を基本とするものであり、有機分散型と薄膜型が知られている。有機分散型は不純物のCuなどを添加したZnSの粒子を有機物中に分散させ、この上に絶縁層を形成し、上下の電極で挟持する構造を有する。不純物は蛍光体粒子中にpn接合を形成し、電界が印加されると接合面に発生する高電界により放出された電子が加速されたのち、正孔と再結合して発光する。後者は発光層であるMnドープZnSなどの蛍光体薄膜が絶縁体層を介して電極を配置する構造を有している。絶縁体層が存在することにより発光層には高電界を印加することが可能となり、電界で加速された放出電子が発光中心を励起し発光する。一方、FEDは真空容器中に電子放出素子とこれに対向させた蛍光体よりなる構造を有し、電子放出素子より真空中に放出された電子を加速して蛍光体層に照射し発光させるものである。

【0003】

いずれのデバイスも電子放出が発光のきっかけとなるため、低電圧、高効率で電子を放出する技術が重要である。このような技術として強誘電体の分極反転による電子放出が着目されている。例えば、下記非特許文献2には、図17で示すように、一方の面に設置された平面電極102と他方の面に設置された格子状電極103を有するPZTセラミック101を真空容器106中でグリッド電極105を介して白金電極104に対向させ、電極間にパルス電圧を印加することにより、電子が放出されることを提案している。107は排気口である。同提案によれば、容器内の圧力は1.33Pa( $10^{-2}$ Torr)であり、大気圧では放電しないと記載されている。

【0004】

強誘電体の分極反転により放出される電子を真空容器中で加速し、蛍光体層を発光させること、あるいはこの発光を用いたディスプレイは、下記特許文献1や下記特許文献2にも記載されているが、基本的な構成は非特許文献2の白金電極に代えて、蛍光体層を有する電極とする構成により、蛍光体層を発光させるものである。

【0005】

一方、強誘電体の分極反転による放出電子を非真空中で用いた発光素子は例えば、下記特許文献3に電気発光面光源素子として開示されている。この素子は、図18に示すように、基板115上に下部電極112、強誘電体薄膜111、上部電極113、キャリア増倍層118、発光層114、透明電極116の順で形成されており、上部電極は開口部117を有している。下部電極と上部電極間の印加電圧パルスを反転させることにより電子が上部電極開口部よりキャリア増倍層に放出され、さらに透明電極に印加された正の電圧により加速され、電子を増倍しつつ発光層に達して発光する。キャリア増倍層は誘電率が比較的低く、かつ発光層で放出される発光波長を吸収しないバンドギャップを有する半導体で構成されていることが記載されている。この素子は、一種のELDと考えることができる。また、特許文献4には、スパッタにより形成された蛍光体からなる発光層を表裏の絶縁層で挟持してパルス電界を印加する構成において、一方の絶縁体が強誘電体薄膜から

なる構成が開示されている。

【特許文献1】特開平07-64490号公報

【特許文献2】米国特許第5453661号明細書

【特許文献3】特開平06-283269号公報

【特許文献4】特開平08-083686号公報

【非特許文献1】松本正一編著、「電子ディスプレイ」、オーム社、平成7年7月7日、p. 113-125

【非特許文献2】Jun-ichi Asano 他, 'Field-Excited Electron Emission from Ferroelectric Ceramic in Vacuum' Japanese Journal of Applied Physics Vol.31 Part 1 p.3098-3101, Sep/1992

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記従来技術において、真空を要するものは構造が複雑でかつ高価になるといった問題がある。例えば、プラズマディスプレイは大型のパネルを構成できるが、真空容器を必要とし、かつ放電空間を形成する必要があるため、構造が複雑で、高価なものとなっている。また、プラズマディスプレイは放電エネルギーが一旦紫外線エネルギーに変換され、紫外線が蛍光体の発光中心を励起する機構により発光するため、発光効率を高くすることが困難であり、大型のディスプレイにしたとき消費電力が大きいという問題がある。

【0007】

また、薄膜ELを用いるものは、薄膜形成プロセスを用いるため、設備が大型になるという問題がある。さらに大画面化が困難であり、未だ製品化されたものは知られていない。

【0008】

本発明は、前記のような薄膜プロセスや真空系をほとんど必要としないことやキャリア増倍層を必要としない構造であることから加工が容易であるという特徴をもつ発光素子を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の発光素子は、多孔質発光体を含む発光素子であって、絶縁性蛍光体粒子を含む多孔質発光体を含み、前記多孔質発光体に所定以上の電界を印加して電荷移動させることにより、前記多孔質発光体を発光させることを特徴とする。

【0010】

本発明の別の発光素子は、多孔質発光体、電子放出体及び一对の電極を含む発光素子であって、前記多孔質発光体は無機蛍光体粒子を含み、かつ前記多孔質発光体は前記電子放出体から発生する電子によって照射されるように、前記電子放出体に隣接して配置され、前記一对の電極は前記多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の発光素子では沿面放電による発光であるために、薄膜形成プロセスや真空系をほとんど必要としないこと、またキャリア増倍層を必要としないので構造や加工が容易であるという特徴をもつ発光素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の発光素子は多孔質発光体を含む発光素子であって、絶縁性蛍光体粒子を含む多孔質発光体からなり、前記多孔質発光体に所定以上の電界を印加して電荷移動させるように構成されている。

【0013】

また、本発明の発光素子は電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子で

あって、多孔質発光体は無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体は電子放出体から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置され、一对の電極は前記多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置して構成されている。

#### 【0014】

上記のようにすれば、電子放出体による電子の放出を行わせ、前記一对の電極間に交番電界を印加することにより、放出された電子が多孔質発光体層で雪崩的に沿面放電を発生させる。その結果、放出された電子により発光中心を励起して前記多孔質発光体を発光させる。なお、前記の交番電界の代わりに直流電界でも差し支えない。

#### 【0015】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

#### 【0016】

##### (実施の形態1)

図1と図2を参照しながら、第1の実施の形態における電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子について説明する。本実施の形態の発光素子は多孔質発光体が無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体が電子放出体から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置され、一对の電極が前記多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置されてなるものである。特に、電子放出体がカソード電極、ゲート電極、及び前記2つの電極の間に介在させたスピント型エミッタを含んでなり、カソード電極とゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、前記スピント型エミッタから放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる発光素子について説明する。

#### 【0017】

図1は本実施の形態における発光素子の断面図であり、1は全体の厚みが約2mmの発光素子、2は厚みが約30 $\mu$ mの多孔質発光体層、3は平均粒径が2 $\mu$ mの蛍光体粒子、4は蛍光体粒子表面の厚みが0.5 $\mu$ mの絶縁層、6は底面が1 $\mu$ m、高さが1 $\mu$ mの三角錐方のスピント型エミッタ、7は厚みが200nm(2000Å)のA電極、8は厚みが200nm(2000Å)のB電極、11は厚みが150nm(1500Å)のアノード電極、12は厚みが150nm(1500Å)のカソード電極、13は厚みが200nm(2000Å)のゲート電極、16は厚みが1 $\mu$ mの絶縁層、17は厚みが1.1mmの基板、19は厚みが1.1mmの電子放出体である。

#### 【0018】

まず、本実施の形態における発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。  
図2A-Fは図1に示した発光素子の製造方法を説明するための図であり、図2Aに示すように、ガラスの基板17の表面にAuを蒸着してカソード電極12を形成する。カソード電極12にはAuの代わりに、Ag、Al又はNiを蒸着させてもよい。また、基板17はガラス以外にセラミックであってもよい。

#### 【0019】

次に、図2Bに示すように絶縁層16を形成するために、カソード電極12の上にスクリーン印刷法により、ガラスペーストを印刷し、乾燥させて580℃で焼成する。なお、絶縁層16の形成はガラスペーストをスクリーン印刷する代わりに、SiO<sub>2</sub>をカソード電極上にスパッタリングにより被覆してから、フォトリソistとフォトマスクを用いて、UV露光してから現像し、エッチングすることによりSiO<sub>2</sub>の絶縁層16を選択的に形成させる所謂フォトリソグラフィの技法を用いて行うことも可能である。

#### 【0020】

次に、図2Cに示すようにAlをスパッタリング成膜してからフォトリソグラフィの技法を用いて、絶縁層16の上にAlからなるゲート電極13を形成する。なお、ゲート電極用金属はAlの代わりに、Niを用いることも可能である。

#### 【0021】

しかるのちに、図2Eに示すようにスピント型エミッタをゲート電極13の間の窪みに

2段階蒸着方式により形成する。具体的には、図2Cに示す基板を約 $20^\circ$ の角度に傾斜させて蒸着装置にセットし、前記の基板を回転させながら犠牲材料としての $Al_2O_3$ を蒸着する。こうすることにより、 $Al_2O_3$ は図2Dに示すようにゲート電極13を被覆するように蒸着され、厚み $200\text{ nm}$  ( $2000\text{ \AA}$ )の $Al_2O_3$ 層18が形成され、カソード電極12上には蒸着されない。続いて、エミッタとしてMoを垂直蒸着すると、ゲート電極13の間の窪みに自己整合的に入り込むように蒸着され、三角錐状のMoのスピント型エミッタが形成される。しかるのちに、ゲート電極13上の犠牲層やMoをリフトオフし、またMoエミッタは蒸着の際に酸化されるので、 $550^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより、最終的に図2Eに示すように、Moスピント型エミッタ6がゲート電極13の間の窪みに形成されたガラス基板が得られる。なお、エミッタ材料としてはMoの以外にNb、Zr、Ni、モリブデン鋼などの金属も使用に供することができ、またこれらのエミッタの作製は上述のMoエミッタを作製した方法に準じて行うことができる。

#### 【0022】

本実施の形態における多孔質発光体2は蛍光体粒子3又はこれを主成分とするものから構成されていて、本実施の形態においては蛍光体粒子3の表面を絶縁層4で被覆したものを使用した。

#### 【0023】

蛍光体粒子3は、例えば平均粒径が $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  (青)、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (緑)、 $YBO_3:Eu^{3+}$  (赤)の3種類の無機化合物を所望の発光を得るために、それぞれ単独又はそれらを混合したものをを用いることが可能である。

#### 【0024】

本実施の形態においては前記青色の蛍光体粒子3を使用し、その表面にMgOからなる絶縁性無機物の絶縁層4を形成した。具体的には、Mgプレカーサー錯体溶液に蛍光体粒子3を加えて長時間にわたって攪拌し、取り出して乾燥後、大気中において $400\sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、MgOの均一なコーティング層、すなわち絶縁層4を蛍光体粒子3の表面に形成した。上述の絶縁体層4がコーティングされた蛍光体粒子3を $50\text{ wt}\%$ とコロイダルシリカ水溶液を $50\text{ wt}\%$ 混合してスラリー化する。

#### 【0025】

次に、無機繊維からなるセラミック板 (厚さが約 $1\text{ mm}$ 、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約 $45\%$ のセラミック繊維板) を前記スラリーに浸漬して $120\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で $10\sim 30$ 分間乾燥することにより、セラミック板に蛍光体粒子の粉末を担持させる。しかるのちに、その両面にAg電極ペーストを厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に焼き付けてA電極7とB電極8を形成した。このようにして得られたセラミック繊維板を図2Fに示すように、電子放出体19にコロイダルシリカ、水ガラス又はエポキシ樹脂を用いて貼付する。しかるのちに、多孔質発光体2の上面に透明なアノード電極 (インジウム-錫酸化物合金 (ITO)、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ ) 11が塗布されたガラス (図示せず) を積層することにより、図1に示すように電子放出体19の上に多孔質発光体2が形成され、かつ所定の位置に電極が配置されてなる発光素子1が得られる。なお、発光素子1の電極について、A電極7及びB電極8は、アノード電極11として用いる透明電極ITOの抵抗値が高いために補助電極として挿入している。このため、アノード電極11とA電極7を共通にすることやゲート電極13とB電極8を共通にすることも可能である。

#### 【0026】

また、エミッタから放出される電子の軌道が大きくずれるのを防ぐために、ゲート電極上にAgペーストをスクリーン印刷し、集束電極を設置してもよい。

#### 【0027】

次に、本実施の形態における発光素子1の発光作用について説明する。

#### 【0028】

発光素子1を駆動するために、まず図1のアノード電極11とカソード電極12の間及びゲート電極13とカソード電極12の間にそれぞれ $800\text{ V}$ 、 $80\text{ V}$ の直流電界を印加することにより、スピント型エミッタ6から図の矢印の方向に電子を放出させる。印加す



る電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の放出は不十分になる。

#### 【0029】

上述のようにして電子を放出させるとともに、A電極7とB電極8の間に交番電界を印加する。電荷の移動に伴い放出された電子は雪崩的に増倍されて多孔質発光体2の内部で沿面放電が発生するようになる。沿面放電は連鎖的に継続して生じ、蛍光体粒子の周りで電荷移動が発生し、さらに加速された電子が発光中心に衝突し多孔質発光体2が励起されて発光する。その際、紫外線や可視光線も発生し、紫外線によっても励起発光する。

#### 【0030】

また、印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えることにより、さらに周波数を数十Hzから数千Hz上げることで、電子放出や沿面放電がより激しく生じ、その結果、発光輝度が向上する。

#### 【0031】

いったん沿面放電が開始されると連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線が発生するので、光線による蛍光体粒子3の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0032】

具体的には、交流電源を用いて多孔質発光体1の厚さに対して約0.5～1.0kV/mmの交番電界を印加することにより、電荷の移動とともに沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。なお、その際印加する電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の放出は不十分になる。

#### 【0033】

また、放電時の電流値は0.1mA以下であり、発光がはじまると電圧を印加時の50～80%に低下させても発光が継続し、高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光であることが確認された。このようにして、青色換算で、21m/Wの発光効率、輝度200cd/m<sup>2</sup>、コントラスト500:1の特性を持った発光デバイスを作製できた。

#### 【0034】

本実施の形態においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

#### 【0035】

本実施の形態における発光素子1は、構造的に無機EL(ELD)に近い構造であるが、構成やメカニズムが全く異なるものである。まず、構成に関しては既に背景技術で記載したように無機ELに使用される蛍光体はZnS:Mn<sup>2+</sup>、GaP:Nなどに代表されるように半導体からなる発光体であるが、本実施の形態1における蛍光体粒子は絶縁体又は半導体のいずれでもよいが絶縁性蛍光体粒子の方が好ましい。すなわち、極端に抵抗値の低い半導体の蛍光体粒子を用いる際においても、既述したように蛍光体粒子が絶縁性無機物である絶縁層で均一に被覆することによって短絡することなく沿面放電により継続して発光させることができるからである。また、蛍光体層に関して無機ELではサブミクロン～数μmの厚みであるのに対して、本実施の形態では数μm～数百μmの多孔質体である。さらに、本実施の形態における特徴は発光体が多孔質である点である。

#### 【0036】

多孔質の形態については後記するが、SEM(走査型電子顕微鏡)で観察した結果から蛍光体粒子が点接触した程度のパッキングである。

#### 【0037】

また、蛍光体粒子として現行のプラズマディスプレイ(PDP)で使用されている紫外線発光の粉体を用いたが、陰極線管(CRT)で使用されているZnS:Ag(青)やZnS:Cu、Au、Al(緑)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(赤)でも同様の発光を確認できた。

#### 【0038】

本発明は電子放出体19で放出される電子に基づいて、雪崩的に沿面放電が発生し発光に至る発光素子であり、電子を照射させる新規な電子放出体を本発明の多孔質発光体2と

組み合わせれば容易に発光させることができるものと推定される。

#### 【0039】

なお、本実施の形態においては蛍光体粒子3のスラリーを作製するに当たり、コロイダルシリカ水溶液を使用した。有機溶剤を使用しても同様の結果が得られることを確認した。蛍光体粒子50wt%に対して $\alpha$ -テレピネオール45wt%、エチルセルロース5wt%を混練したスラリーを作製し、上述のセラミック繊維板に浸漬させ、熱処理によって脱脂してもよい。

#### 【0040】

また、本実施の形態では青色の蛍光体粒子を用いたが、赤又は緑を用いても同様の結果が得られることが判明した。なお青、赤、緑の混合粒子においても同様の結果が得られた。なお、本実施の形態においてはA電極7とB電極8の間に交番電界を印加したが直流電界でも差し支えない。

#### 【0041】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセスをほとんど用いることがなく、真空系やキャリア増倍層を必要としないので構造が簡単であり加工も容易である。

#### 【0042】

##### (実施の形態2)

図3と図4A-Gを参照しながら、第2の実施の形態における電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子について説明する。本実施の形態の発光素子は多孔質発光体が無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体が電子放出体から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置され、一对の電極が多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置されてなるものである。特に、電子放出体のカソード電極、ゲート電極、前記2つの電極の間に介在させたカーボンナノチューブを含んでなり、カソード電極と前記ゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、カーボンナノチューブから放出される電子を多孔質発光体に照射して前記多孔質発光体を発光させる発光素子について説明する。

#### 【0043】

図3は本実施の形態における発光素子の断面図であり、1は発光素子、2は多孔質発光体、3は蛍光体粒子、4は絶縁層、7はA電極、8はB電極、11はアノード電極、12はカソード電極、13はゲート電極、16は絶縁層、17は基板及び27はカーボンナノチューブである。

#### 【0044】

まず、本実施の形態における発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。

図4A-Gは図3に示した発光素子の製造方法を説明するための図であり、図4Aに示すように、ガラスの基板17の表面にAuを蒸着してカソード電極12を形成する方法は既述の実施の形態1と同様にして行う。なお、本実施の形態における基板はガラス以外にセラミックであってもよい。次に、図4Bに示すように絶縁層16をカソード電極12の上に形成させる方法及び図4Cに示すように、絶縁層16の上にA1からなるゲート電極13を形成する方法についても既述した実施の形態1と同様にして行う。

#### 【0045】

次に、カーボンナノチューブ50wt%に対して $\alpha$ -テレピネオール45wt%、エチルセルロース5wt%を混練したペーストをスクリーン印刷により図4Dに示すように、ゲート電極13の間の窪みに落とし込む。乾燥後、N<sub>2</sub>雰囲気中において400℃で熱処理することにより、図4Eに示すようにカーボンナノチューブが上記の窪みに堆積する。しかるのちに、粘着フィルムをカーボンナノチューブの表面に接着させてから剥離する方法により、カーボンナノチューブの配向処理を行うと、図4Fに示すような電子放出体として好ましい形態である垂直配向されたカーボンナノチューブが形成される。

#### 【0046】

なお、上述のゲート電極を形成した基板に感光性カーボンナノチューブペーストをコーティングし、フォトマスクを用いて露光し現像することによりカーボンナノチューブをパターンニングすることも可能である。また、カーボンナノチューブの垂直配向のためのプロセスとしてレーザー照射法を用いることもできる。具体的には、上記のカーボンナノチューブを含有するペーストを用いてカーボンナノチューブ膜を形成した後に、レーザーを照射してカーボンナノチューブ膜に含まれる有機樹脂をバーンアウトすることにより、膜表面にカーボンナノチューブを露出させるとともに起毛させる方法である。

#### 【0047】

次に、既述の実施の形態1と同様に、無機繊維からなるセラミック板（厚さが約1mm、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約45%のセラミック繊維板）に蛍光体粒子粉末を担持させたものを作製し、その両面にA電極ペーストを厚さ30 $\mu m$ に焼き付けてA電極7とB電極8を形成した。このようにして得られたセラミック繊維板を図4Gに示すように、電子放出体19にコロイダルシリカ、水ガラス又はエポキシ樹脂を用いて貼付する。しかるのちに、多孔質発光体2の上面に透明なアノード電極（インジウム-錫酸化物合金（ITO）、厚さ15 $\mu m$ ）11が塗布されたガラス（図示せず）を積層することにより、電子放出体19の上に多孔質発光体2が形成され、かつ所定の位置に電極が配置されてなる図3に示すような本実施の形態における発光素子1が得られる。

#### 【0048】

次に、発光素子1の発光作用について説明する。発光素子1を駆動するために、まず図3のアノード電極11とカソード電極12の間及びゲート電極13とカソード電極12の間にそれぞれ750、80Vの直流電界を印加することにより、カーボンナノチューブから図の矢印の方向に電子を放出させる。

#### 【0049】

上述のようにして電子を放出させるとともに、A電極7とB電極8の間に交番電界を印加する。電荷の移動に伴い放出された電子は雪崩的に増倍されて多孔質発光体2の内部で沿面放電が発生するようになる。沿面放電は連鎖的に継続して生じ、蛍光体粒子の周りで電荷移動が発生し、さらに加速された電子が発光中心に衝突し多孔質発光体2が励起されて発光する。その際、紫外線や可視光線も発生し、紫外線によっても励起発光する。

#### 【0050】

また、印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えることにより、さらに周波数を数十Hzから数千Hz上げることで電子放出や沿面放電がより激しく生じ、その結果発光輝度が向上する。

#### 【0051】

いったん沿面放電が開始されると、上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子3の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0052】

具体的には、交流電源を用いて多孔質発光体1の厚さに対して約0.5~1.0kV/mmの交番電界を印加することにより、電荷の移動とともに沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。なお、その際印加する電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の放出は不十分になる。

#### 【0053】

また、放電時の電流値は0.1mA以下であり、発光がはじまると電圧を印加時の50~80%に低下させても発光の継続が確認された。

#### 【0054】

本実施の形態においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

#### 【0055】

また、本実施の形態では青色の蛍光体粒子を用いたが、赤又は緑を用いても同様の結果が得られることが判明した。なお青、赤、緑の混合粒子においても同様の結果が得られた

## 【0056】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセスをほとんど用いることがなく、真空系やキャリア増倍層を必要としないので構造が簡単であり加工も容易である。

## 【0057】

## (実施の形態3)

図5と図6を参照しながら、第3の実施の形態における電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子について説明する。本実施の形態の発光素子は多孔質発光体が無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体が電子放出体から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置され、一对の電極が前記多孔質発光体の少なくとも一部に電界が印加されるように設置されてなるものである。特に、電子放出体が表面伝導型電子放出素子であって、金属酸化膜に微細な間隙を設け、金属酸化膜に予め配備した電極に電圧を印加することによって、前記の間隙に電界を印加し、間隙から発生した電子を多孔質発光体に照射させてなる発光素子について説明する。

## 【0058】

図5は本実施の形態における発光素子の断面図であり、1は発光素子、2は多孔質発光体、3は蛍光体粒子、4は絶縁層、7はA電極、8はB電極、17は基板、30は間隙、31はPdO超微粒子膜、及び32はPt電極である。

## 【0059】

まず、本実施の形態における発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。

図6A-Cは図5に示した本実施の形態における発光素子の製造方法を説明するための図である。図6Aに示すように、セラミック基板17の表面にPtペーストをスクリーン印刷によるパターンニングでPt電極32を小さな間隙を設けた状態で基板上に形成する。次に、図6Bに示すように、インクジェットプリンティングによりPdOインクでPt電極32をブリッジするように被覆し、焼成してPdO超微粒子膜31をPt電極32上に形成する。続いて、電気的処理を施すことにより、図6Cに示すようにPdO超微粒子膜31に亀裂を発生させ10nm程度の微細な間隙30を形成する。このようにして本実施の形態の電子放出体が構成されていることから、フォトリソグラフィのプロセスを使わず、工程数も比較的少なくなり経済性やディスプレイの大型化の点できわめて優れている。

## 【0060】

次に、既述した実施の形態1と同様に、無機繊維からなるセラミック板（厚さが約1mm、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約45%のセラミック繊維板）に蛍光体粒子粉末を担持させたものを作製し、その両面にAg電極ペーストを30 $\mu m$ の厚さに焼き付けてA電極7とB電極8をそれぞれ形成する。得られたセラミック繊維板を図5に示すように、電子放出体19にコロイダルシリカ、水ガラス又はエポキシ樹脂を用いて貼付する。

## 【0061】

このようにして、電子放出体19の上に多孔質発光体2が配置され、かつ所定の位置に電極が配備された図5に示すような本実施の形態における発光素子1が得られる。

## 【0062】

次に、この発光素子1の発光作用について説明する。発光素子1を駆動するために、まず図5に示す2つのPt電極32間に12~16Vの直流電圧を印加すると、一方の電極から10nmのスリットを介してトンネル効果によって図の矢印の方向に電子が放出され、多孔質発光体2へ照射される。

## 【0063】

上述のようにして電子を放出させるとともに、A電極7とB電極8の間に交番電界を印加する。電荷の移動に伴い放出された電子は雪崩的に増倍されて多孔質発光体2の内部で沿面放電が発生するようになる。沿面放電は連鎖的に継続して生じ、蛍光体粒子の周りで

電荷移動が発生し、さらに加速された電子が発光中心に衝突し多孔質発光体 2 が励起されて発光する。その際、紫外線や可視光線も発生し、紫外線によっても励起発光する。

【0064】

また、印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えることにより、さらに周波数を数十Hzから数千Hz上げることで電子放出や沿面放電がより激しく生じ、その結果発光輝度が向上する。

【0065】

いったん沿面放電が開始されると、上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子 3 の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

【0066】

具体的には、交流電源を用いて多孔質発光体 2 の厚さに対して約 0.5 ~ 1.0 kV/mm の交番電界を印加させることにより、電荷の移動と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。なお、その際印加する電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の放出は不十分になる。

【0067】

また、放電時の電流値は 0.1 mA 以下であり、発光がはじまると電圧を印加時の 50 ~ 80 % に低下させても発光の継続が確認された。

【0068】

本実施の形態においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

【0069】

また、蛍光体粒子として現行のプラズマディスプレイ (PDP) で使用されている紫外線発光の粉体を用いたが、陰極線管 (CRT) で使用されている ZnS:Ag (青) や ZnS:Cu, Au, Al (緑)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (赤) でも同様の発光を確認できた。

【0070】

本発明は電子放出体 19 で放出される電子を基点として雪崩的に沿面放電が発生し発光に至る発光素子であり、電子を照射させる新規な機能を有するデバイスを多孔質発光体 2 に付加すれば容易に発光するものと予想される。

【0071】

また、本実施の形態では青色の蛍光体粒子を用いたが、赤又は緑を用いても同様の結果が得られることが判明した。なお青、赤、緑の混合粒子においても同様の結果が得られた。

【0072】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセスをほとんど用いることがなく、真空系やキャリア増倍層を必要としないので構造が簡単であり加工も容易である。

【0073】

なお、本実施の形態で記述した電子放出体を用いる代わりに、類似の電子放出体として絶縁層を 2 つの電極で挟持し、両電極に電界を印加することにより、電子を放出させることもできる。具体的には、上部電極として Ir-Pt-Au 合金、カソード電極として Al、絶縁層として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ使用し、絶縁層を 2 つの電極で挟持して電極間に電界を印加すると上部電極から電子が放出されるので、このような電子放出体を用いて多孔質発光体に照射させる仕組みにすることにより発光素子を作製することも可能である。

【0074】

(実施の形態 4)

図 7 と図 8 A-D を参照しながら、第 4 の実施の形態における電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子について説明する。本実施の形態の発光素子は多孔質発光体が無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体が電子放出体から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置され、一对の電極が前記多孔質発光体の少な

くとも一部に電界が印加されるように設置されてなるものである。特に、電子放出体がポリシリコン薄膜、シリコン微結晶、シリコン微結晶の表面に形成された酸化膜を含んでなり、電子放出体への電圧の印加により放出される電子を多孔質発光体に照射して多孔質発光体を発光させる発光素子について説明する。

#### 【0075】

図7は本実施の形態における発光素子の断面図であり、1は発光素子、2は多孔質発光体、3は蛍光体粒子、4は絶縁層、7はA電極、8はB電極、12はカソード電極、17は基板、41は金属薄膜電極、45はポリシリコン及び47はシリコン微結晶である。図8A-Dは図7に示した発光素子の製造方法を説明するための図であり、図8Aに示すように、ガラスの基板43の表面にAuを蒸着してフォトリソグラフィの技法により、カソード電極12をパターンニングして形成する。続いて、図8Bに示すように、柱状ポリシリコンをプラズマCVD法で形成する。

#### 【0076】

次に、図8Cに示すようにカソード電極12上のポリシリコン45をポーラス化し、ナノシリコン微結晶47を形成する。具体的にはフッ酸とエチルアルコールの混合溶液に基板を浸漬して、基板を正極にして対極としてのPtを負極にして、その間に電圧を印加するとカソード電極12上にシリコン微結晶が形成される。

#### 【0077】

次に、基板43を洗浄してから硫酸溶液に浸漬し、やはり基板を正極、Ptを負極にして電圧を印加するとポリシリコン45とシリコン微結晶の表面がともに酸化される。最終的に、図8Dに示すようにAu合金、Ag合金などの金属薄膜電極41をスパッタリングして設け、フォトリソグラフィでパターンニングすることにより電子放出体19が得られる。このように本実施の形態における電子放出体の製造方法は比較的工程数が少なく、ウェットプロセスを用いて作製できることから経済性にも優れたものである。

#### 【0078】

次に、既述した実施の形態1と同様に、無機繊維からなるセラミック板（厚さが約1mm、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約45%のセラミック繊維板）に蛍光体粒子粉末を担持させたものを作製し、その両面にAg電極ペーストを厚さ30 $\mu m$ に焼き付けてA電極7とB電極8を形成した。このようにして得られたセラミック繊維板を図7に示すように、電子放出体19にコロイダルシリカ、水ガラス又はエポキシ樹脂を用いて貼付する。

#### 【0079】

上述の工程によって、電子放出体19の上に多孔質発光体2が配置され、かつ所定の位置に電極が配備されてなる本実施の形態における図7の発光素子1が得られる。

#### 【0080】

次に、この発光素子1の発光作用について説明する。発光素子1を駆動するために、まず図7の金属薄膜電極41とカソード電極12の間に15~20Vの直流電界を印加することにより、カソード電極から電子がシリコン微結晶をトンネリングし、表面の酸化膜によって加速されて多孔質発光体中に放出される。

#### 【0081】

上述のようにして電子を放出させるとともに、A電極7とB電極8の間に交番電界を印加する。電荷の移動に伴い放出された電子は雪崩的に増倍されて多孔質発光体2の内部で沿面放電が発生するようになる。沿面放電は連鎖的に継続して生じ、蛍光体粒子の周りで電荷移動が発生し、さらに加速された電子が発光中心に衝突し多孔質発光体2が励起されて発光する。その際、紫外線や可視光線も発生し、紫外線によっても励起発光する。

#### 【0082】

また、印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えることにより、さらに周波数を数十Hzから数千Hz上げることで電子放出や沿面放電がより激しく生じ、その結果、発光輝度が向上する。

#### 【0083】



いったん沿面放電が開始されると、上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子 3 の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0084】

本実施の形態においては、交流電源を用いて多孔質発光体 2 の厚さに対して約 0.5 ~ 1.0 kV/mm の交番電界を印加させることにより、電荷の移動と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。なお、その際印加する電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の発生は不十分になる。

#### 【0085】

また、放電時の電流値は 0.1 mA 以下であり、発光がはじまると電圧を印加時の 50 ~ 80 % に低下させても発光の継続が確認された。

#### 【0086】

本実施の形態においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

#### 【0087】

また、本実施の形態では青色の蛍光体粒子を用いたが、赤又は緑を用いても同様の結果が得られることが判明した。なお青、赤、緑の混合粒子においても同様の結果が得られた。

#### 【0088】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセスをほとんど用いることがなく、真空系やキャリア増倍層を必要としないので構造が簡単であり加工も容易である。

#### 【0089】

##### (実施の形態 5)

図 9A-C を参照しながら、第 5 の実施の形態における発光素子の一部を構成している電子放出体について説明する。本実施の形態における電子放出体は既述した実施の形態 2 のカーボンナノチューブの代りに、ウイスカーエミッタを用いてなるものである。

#### 【0090】

図 9A-C は本実施の形態における電子放出体の製造方法を説明するための図であり、12 はカソード電極、13 はゲート電極、16 は絶縁層、17 は基板、19 は電子放出体、55 は有機金属錯体ガス及び 57 はウイスカーエミッタである。図 9A に示すように、ガラスの基板 17 の表面に Au を蒸着してカソード電極 12 を形成し、その上に絶縁層 16、さらに絶縁層 16 の上にゲート電極 13 を形成する方法については既述の実施の形態 1 と同様にして行う。次に、図 9B に示すように CVD 法でウイスカーエミッタを形成する。具体的には Al:Zn 有機金属錯体ガス 55 を大量にカソード電極に向かってシャワーする。その際、一定のガス量以上になると熱酸化した Al:ZnO 膜が垂直方向成長するようになる。さらに、原料ガスを増やすと膜の先端が鋭利になって数 nm レベルまで先鋭化する。このため、Al:ZnO ウイスカーが自己整合的にパターンニングと垂直配向が行われる。原料ガスの投入量、成膜温度、成膜時間に注意しながら、成膜することにより、図 9C に示すように Al:ZnO ウイスカーエミッタ 57 を有する電子放出体 19 が得られる。

#### 【0091】

次に、既述した実施の形態 1 と同様の方法で無機繊維からなるセラミック板（厚さが約 1 mm、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系で空隙率が約 45 % のセラミック繊維板）に蛍光体粒子粉末を担持させた多孔質発光体を作製し、所定の電極を配備して上述の電子放出体 19 の上に積層することにより、発光素子（図示せず）が得られる。

#### 【0092】

次に、この発光素子 1 の発光作用について説明する。実施の形態 2 と同様に発光素子 1 を駆動するために、まずアノード電極 11 とカソード電極 12 の間及びゲート電極 13 とカソード電極 12 の間にそれぞれ 850、80 V の直流電界を印加することにより、ウイ

スカーエミッタから電子を放出させる。

【0093】

上述のようにして電子を放出させるとともに、A電極7とB電極8の間に交番電界を印加する。電荷の移動に伴い放出された電子は雪崩的に増倍されて多孔質発光体2の内部で沿面放電が発生するようになる。沿面放電は連鎖的に継続して生じ、蛍光体粒子の周りで電荷移動が発生し、さらに加速された電子が発光中心に衝突し多孔質発光体2が励起されて発光する。その際、紫外線や可視光線も発生し、紫外線によっても励起発光する。

【0094】

また、印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えることにより、さらに周波数を数十Hzから数千Hz上げることで、電子放出や沿面放電がより激しく生じ、その結果発光輝度が向上する。

【0095】

いったん沿面放電が開始されると、上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子3の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

【0096】

具体的には、交流電源を用いて多孔質発光体2の厚さに対して約0.5～1.0 kV/mmの交番電界を印加させることにより、電荷の移動と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。なお、その際印加する電界は大きい方が電子の発生を促進するが、小さすぎると電子の放出は不十分になる。

【0097】

また、放電時の電流値は0.1 mA以下であり、発光がはじまると電圧を印加時の50～80%に低下させても発光の継続が確認された。

【0098】

本実施の形態においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

【0099】

また、本実施の形態では青色の蛍光体粒子を用いたが、赤又は緑を用いても同様の結果が得られることが判明した。なお青、赤、緑の混合粒子においても同様の結果が得られた。

【0100】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセスをほとんど用いることがなく、真空系やキャリア増倍層を必要としないので構造が簡単であり加工も容易である。

【0101】

なお、上述の電子放出体において、ウイスカーエミッタの代わりに、炭化珪素又はダイヤモンド薄膜などを用いることも可能であり、これらの材料においても上述のカソード電極とゲート電極の間にゲート電圧を印加することにより、そこから電子を放出させて多孔質発光体に照射させることもできる。

【0102】

(実施の形態6)

第6の実施の形態においては図10乃至図12を参照しながら、電子放出体、多孔質発光体及び一对の電極を含む発光素子において、特に多孔質発光体に電界を印加するために設置される一对の電極について説明する。

【0103】

図10乃至図12は発光素子の一部分を構成する多孔質発光体の断面図であり、2は多孔質発光体、3は蛍光体粒子、4は絶縁層、7はA電極、及び8はB電極である。図10に示す多孔質発光体は既述の実施の形態1と同様に、青色の蛍光体粒子3を使用し、その表面にMgOからなる絶縁性無機物の絶縁層4を形成したものを使用した。具体的には、Mgブレカーサー錯体溶液に蛍光体粒子を加えて長時間にわたって攪拌してから取り出し



て乾燥後、大気中において400～600℃で熱処理することにより、MgOの均一なコーティング層、すなわち絶縁層を蛍光体粒子の表面に形成させたものである。上述の絶縁体層がコーティングされた蛍光体粒子3を50wt%とコロイダルシリカ水溶液を50wt%混合してスラリー化する。

#### 【0104】

次に、無機繊維からなるセラミック板（厚さが約1mm、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約45%のセラミック繊維板）を前記スラリーに浸漬して120～150℃の温度で10～30分間乾燥することにより、セラミック板に蛍光体粒子粉末を担持させる。しかるのちに、図10に示すように、上面にAg電極ペーストを厚さ30μmに焼き付けてA電極7とB電極8を形成した。このようにして得られたセラミック繊維板を、電子放出体にコロイダルシリカ、水ガラス又はエポキシ樹脂を用いて貼付することにより、本発明の発光素子（図示せず）が得られる。

#### 【0105】

また、既述した実施の形態1においては図1に示すように、多孔質発光体の上面と下面に対向してA電極7とB電極8を形成したが、図11に示すように、上下両面に樫がけに形成することも可能である。

#### 【0106】

次に、図12に示すように、A電極7とB電極8とともに多孔質発光体2に埋設させて形成する場合について説明する。MgOからなる絶縁層4で表面が被覆された蛍光体粒子3をポリビニールアルコール5wt%と混合し造粒した後、成型用金型を用いて約50MPaの圧力で板状に成形した。次に、窒素雰囲気中450～1200℃で2～5時間熱処理を行い、板状に焼結された多孔質発光体2を作製した。多孔質発光体の焼結密度を理論密度の90%以上にすると、沿面放電が発光体の表面でしか発生しなくなり発光効率が低いものとなる。そのため、理論密度の90%未満の多孔質構造を有する多孔質発光体が望ましい。また、発光体の気孔があまりにも大きく、気孔率が過大になると、発光効率が低下することや沿面放電が発生しにくくなることが予想されるので、理想的には理論密度の50～90%の焼結密度を有するものが適当である。

#### 【0107】

上記のようにして得られた板状の多孔質発光体2の表面にAg電極ペーストを厚さ30μmに焼き付けてA電極7とB電極8を形成した。しかるのちに、上述の絶縁層4でコーティングされた蛍光体粒子3を50wt%とコロイダルシリカ水溶液を50wt%混合してスラリー化したものを電極が形成された上記の多孔質発光体の表面に塗布し、120～150℃の温度で10～30分間乾燥する。こうすることにより、図12に示すようにA電極7とB電極8がともに埋設された多孔質発光体2が得られる。

#### 【0108】

なお、蛍光体粒子の表面にMgOの絶縁層を形成する方法は次のように行ってもよい。まず、金属アルコキシドであるMg( $OC_2H_5$ )<sub>2</sub>粉末（1モル比）にCH<sub>3</sub>COOH（10モル比）、H<sub>2</sub>O（50モル比）及びC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH（50モル比）からなる溶液を室温で攪拌しながらよく混合し、ほぼ透明なゾル・ゲル溶液を調製する。これに平均粒径が2～3μmのBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>（青）、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>（緑）、YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>（赤）のなどの蛍光体粒子（2モル比）を上記のゾル・ゲル溶液中に攪拌しながら少しずつ加えて混合する。この操作を一日継続して行ってから混合溶液を遠心分離し、粉体をセラミックス製のバットに取り、150℃で一昼夜乾燥させた。

#### 【0109】

次に、乾燥後の粉体を大気中で400～600℃、2～5時間仮焼することにより、蛍光体粒子の表面にMgOからなる均一な絶縁層を形成させることができた。

#### 【0110】

絶縁層の厚さは、蛍光体粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、0.1～2.0μmであった。上述のように絶縁層の被覆は、蛍光体粒子を金属アルコキシド溶液に浸漬して行うこと、既述したように金属錯体溶液を用いて行うこと、又は蒸着、スパッ

タ又はCVDにより行うことなどがいずれも可能である。

【0111】

また、絶縁層として用いる金属酸化物は、 $Y_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 等が知られていて、これらのうちの少なくとも1種類を用いて絶縁層を形成することが望ましい。

【0112】

特に、気相法で絶縁層を形成する際には蛍光体粒子を窒素雰囲気中で200～500℃、1～5時間程度前処理することが望ましく、通常蛍光体粒子は吸着水や結晶水を多量に含んでおり、このような状態で絶縁層を形成すると、輝度低下や発光スペクトルのシフトなどの寿命特性に影響を及ぼすことになり好ましくない。

【0113】

なお、絶縁層の厚さは0.1～2.0μm程度としたが、蛍光体粒子の平均粒径や沿面放電の発生状況を考慮して決定され、平均粒径がサブミクロンオーダーの場合には非常に薄いコーティング層を形成する必要があるものと考えられる。

【0114】

絶縁層の厚さが大きくなると発光スペクトルのシフト、輝度低下、電子の遮蔽の点から好ましくない。また、絶縁層が薄くなると沿面放電の継続的な発生がやや難しくなることが予想される。したがって、蛍光体粒子の平均粒径と絶縁層の厚さの関係は前者1に対して後者は1/10～1/500の範囲にあることが好ましい。

【0115】

また、蛍光体粒子がそれぞれ金属酸化物からなる絶縁層で被覆されていることが好ましいが、実際には2、3の蛍光体粒子が凝集した状態で被覆されている。このように蛍光体粒子が多少凝集した状態でコーティングされていても発光のようすにほとんど影響は認められない。

【0116】

こうして得られた多孔質発光体を用いて、本発明の発光素子を作製したところ、高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光素子が得られることを確認した。

【0117】

なお、絶縁層で表面を被覆された蛍光体粒子を焼結する際、沿面放電の発生を助長するために、絶縁性繊維を混合して焼結し、多孔質発光体を作製することもできる。その際に用いる絶縁性繊維としては、 $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 系の電氣的絶縁性繊維などが適当である。このようにして得られた多孔質発光体の断面の模式図を図13に示す。5は絶縁性繊維である。

【0118】

また、絶縁層で被覆された蛍光体粒子を焼結する代わりに簡便な方法として蛍光体粒子と金属酸化物又は絶縁性繊維5の混合物を用いて焼結させることも可能である。図14は蛍光体粒子と絶縁性繊維5の混合物を焼結して得られた多孔質発光体の断面の模式図である。

【0119】

(実施の形態7)

本実施の形態においては既述した本発明の多孔質発光体とスピント型エミッタを含む電子放出体を組み合わせて作製した電界放出ディスプレイ(FED)の構造の概要について図面を用いて説明する。

【0120】

図15は本実施の形態における電界放出ディスプレイの主要部の分解斜視図であり、図16は本実施の形態におけるスピント型エミッタを用いた発光素子のアレイの断面図である。1は発光素子、2は多孔質発光体、3は蛍光体粒子、4は絶縁層、6はスピント型エミッタ、7はA電極、8はB電極、11はアノード電極、12はカソード電極、13はゲート電極、16は絶縁体、17は基板、19は電子放出体、70は電界放出ディスプレイ

、71はゲートライン、72はカソードライン、73はアノード基板、74はカソード基板、及び75はスペーサである。

#### 【0121】

図15に示すように、本実施の形態における電界放出ディスプレイ70においては電子放出体19を搭載するカソード基板74の上に多孔質発光体2を有するアノード基板73を対向させて積層してある。カソード基板74には互いに直交したゲートライン71とカソードライン72の2層の配線が形成されていて、その交点に電子放出体19が形成されている。こうすることにより、本実施の形態における電界放出ディスプレイ70においてはCRTのように電子ビームを偏向することなく蛍光面に2次元の映像を表示することができる。

#### 【0122】

既に実施の形態1において説明したように、スピント型エミッタ6を用いる電子放出体19では、円錐形状のスピント型エミッタ6とそれを取り囲むようにして形成された電子の引き出し電圧を印加するためのゲート電極13から構成されている。

#### 【0123】

電子をエミッタから放出させる際にはゲートに正電位、エミッタに負電位を印加する。円錐形状のエミッタの先端部分には強い電界の集中が生じ、そこから電子が多孔質発光体2の方向に放出される。MOSスピント型エミッタでは15～80Vの電圧で電子が放出される。また、実際のディスプレイパネルにおいては1画素あたり複数個のエミッタを対応させて形成し、エミッタの動作状況に高い冗長性を持たせることができる。こうすることにより、この種の素子に特有の電流変動も統計的に平均化されるために安定した画素発光が得られる。また、マトリックス駆動は所謂単純マトリックス駆動が可能であり、ゲートライン71に正の走査パルスを加えつつエミッタライン72に負のデータ電圧を与えて同時に1ラインを表示させる。走査パルスを順次切り替えることにより、2次元の像が表示できる。なお、マトリックス状に配置された画素の1つ1つにトランジスタを置き、それぞれの画素をON-OFFすることによりアクティブ駆動も可能である。

#### 【0124】

一例として、複数個のスピント型エミッタ6を形成し、それぞれのエミッタに対応するように多孔質発光体2を積層させた発光素子の断面を図16に示す。その際、図示したように発光のクロストークを回避するために、多孔質発光体2にスペーサ75を形成する方が望ましい。なお、本実施の形態における電界放出ディスプレイでは電子放出体としてスピント型エミッタを用いたものについて記述したが、必ずしもこれに限るものではなく、電子を放出せる機能を有するものであれば本発明の多孔質発光体と組み合わせることにより、電界放出ディスプレイを作製することが可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0125】

本発明にかかる発光素子は沿面放電による発光であり、発光素子の形成に薄膜形成プロセスや真空系を使用することが少なく、またキャリア増倍層も必要としないので加工が比較的容易であるという特徴を有するものであり、本発明の発光素子は大型ディスプレイの単位画素を構成する発光体としても有用である。また、液晶ディスプレイ用のバックライトなどに適用される発光体としても有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0126】

【図1】 本発明の実施の形態1における発光素子の断面図。

【図2】 A-Fは図1に示した発光素子の製造方法を説明するための工程断面図。

【図3】 本発明の実施の形態2における発光素子の断面図。

【図4】 A-Gは図3に示した発光素子の製造方法を説明するための工程断面図。

【図5】 本発明の実施の形態3における発光素子の断面図。

【図6】 A-Cは図5に示した発光素子の製造方法を説明するための工程断面図。

【図7】 本発明の実施の形態4における発光素子の断面図。

【図 8】 A-D は図 7 に示した発光素子の製造方法を説明するための工程断面図。

【図 9】 A-C 本発明の実施の形態 5 における電子放出体の製造方法を説明するための工程断面図。

【図 10】 本発明の実施の形態 6 における発光素子を構成する多孔質発光体の断面図。

【図 11】 本発明の実施の形態 6 における発光素子を構成する多孔質発光体の断面図。

【図 12】 本発明の実施の形態 6 における発光素子を構成する多孔質発光体の断面図。

【図 13】 本発明の実施の形態 6 における発光素子を構成する多孔質発光体の断面の模式図。

【図 14】 本発明の実施の形態 6 における発光素子を構成する多孔質発光体の断面の模式図。

【図 15】 本発明の実施の形態 7 における電界放出ディスプレイの主要部の分解斜視図。

【図 16】 本発明の実施の形態 7 における発光素子アレイの断面図。

【図 17】 従来例の非特許文献 2 における発光素子の断面図。

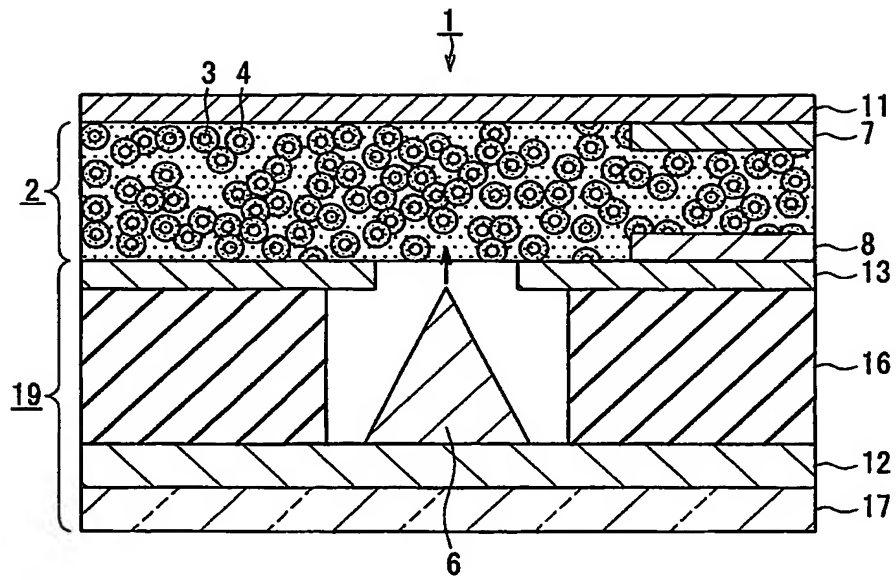
【図 18】 従来例の特許文献 3 における発光素子の断面図。

【符号の説明】

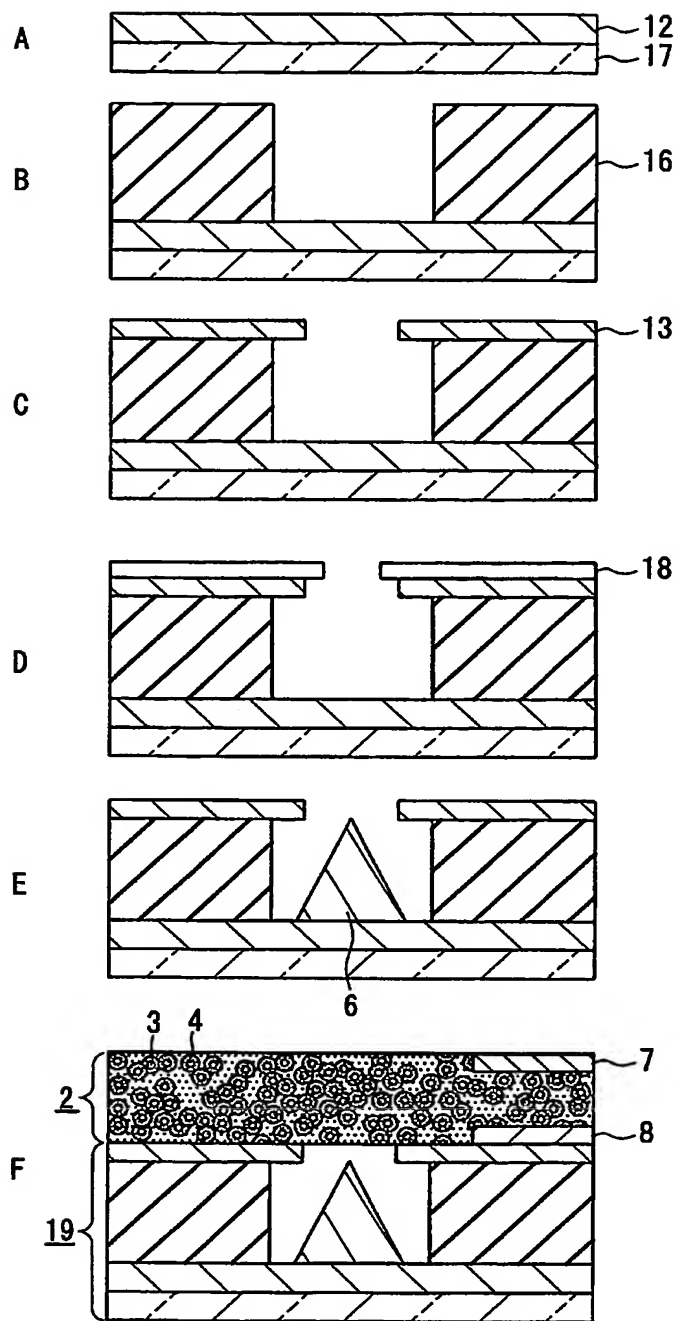
【0127】

- 1 発光素子
- 2 多孔質発光体
- 3 蛍光体粒子
- 4, 16 絶縁層
- 6 スピント型エミッタ
- 7 A 電極
- 8 B 電極
- 11 アノード電極
- 12 カソード電極
- 13 ゲート電極
- 17 基板
- 18  $Al_2O_3$  層
- 19 電子放出体
- 27 カーボンナノチューブ
- 30 間隙
- 31 PdO 超微粒子膜
- 32 Pt 電極
- 41 金属薄膜電極
- 45 ポリシリコン
- 47 シリコン微結晶
- 55 有機金属錯体ガス
- 57 ウィスカーエミッタ
- 70 電界放出ディスプレイ
- 71 ゲートライン
- 72 カソードライン
- 73 アノード基板
- 74 カソード基板
- 75 スペーサ

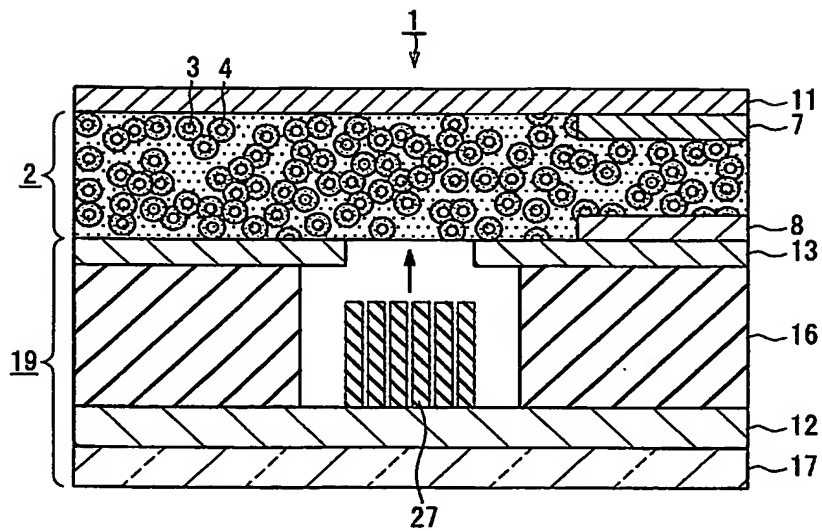
【書類名】 図面  
【図 1】



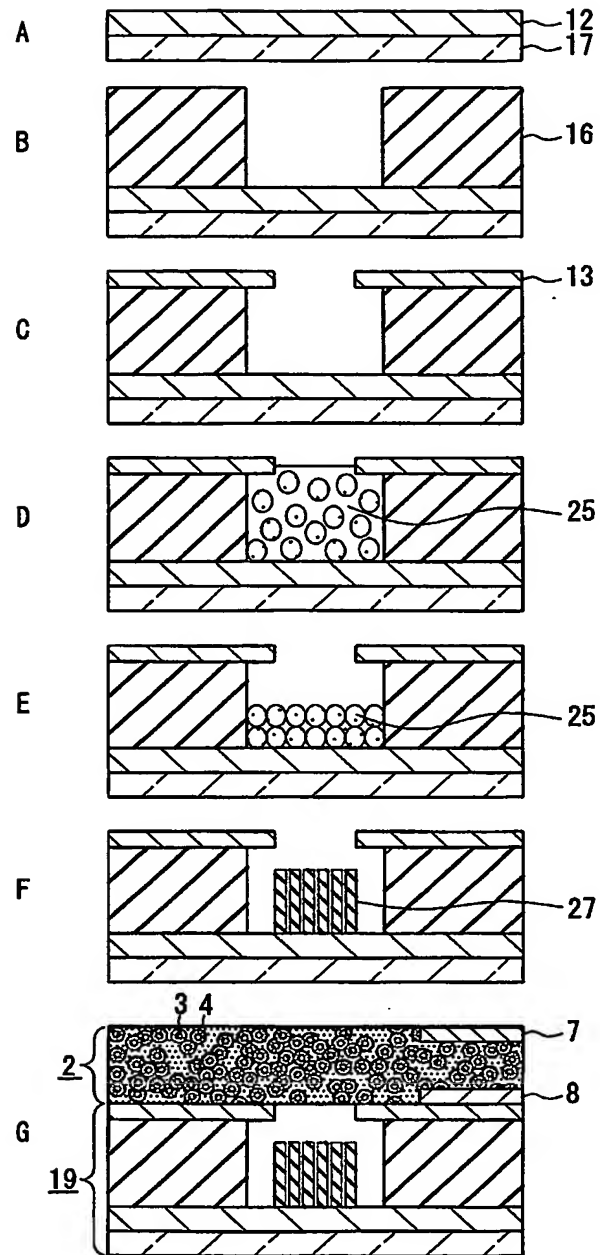
【図 2】



【図 3】

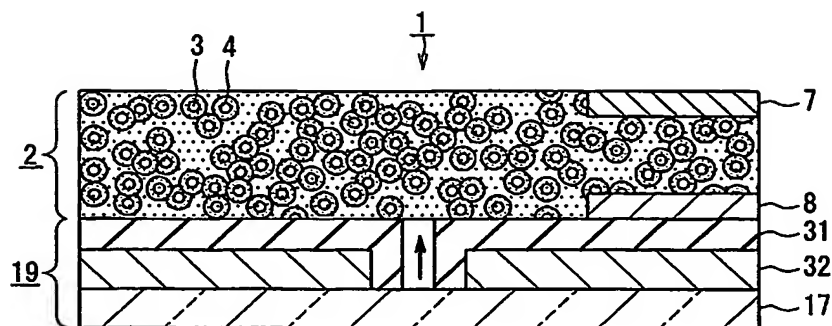


【図 4】

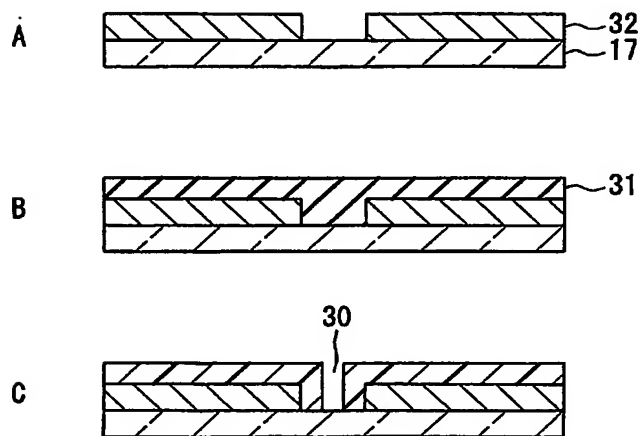




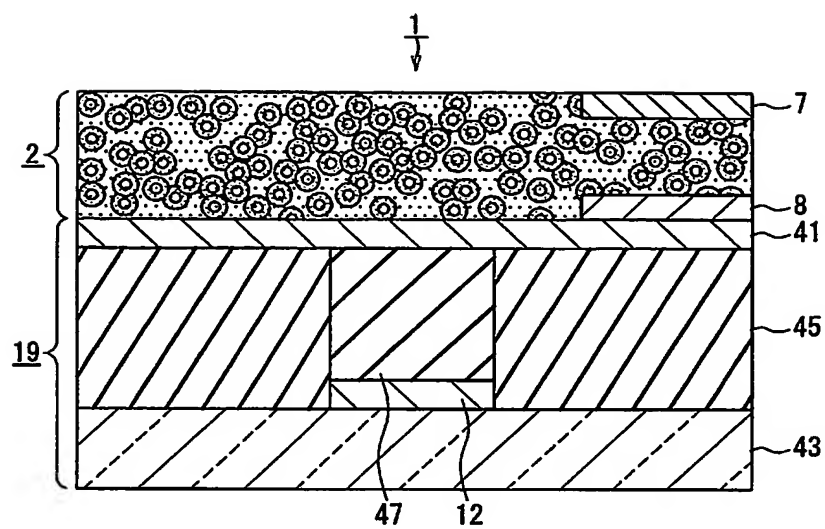
【図 5】



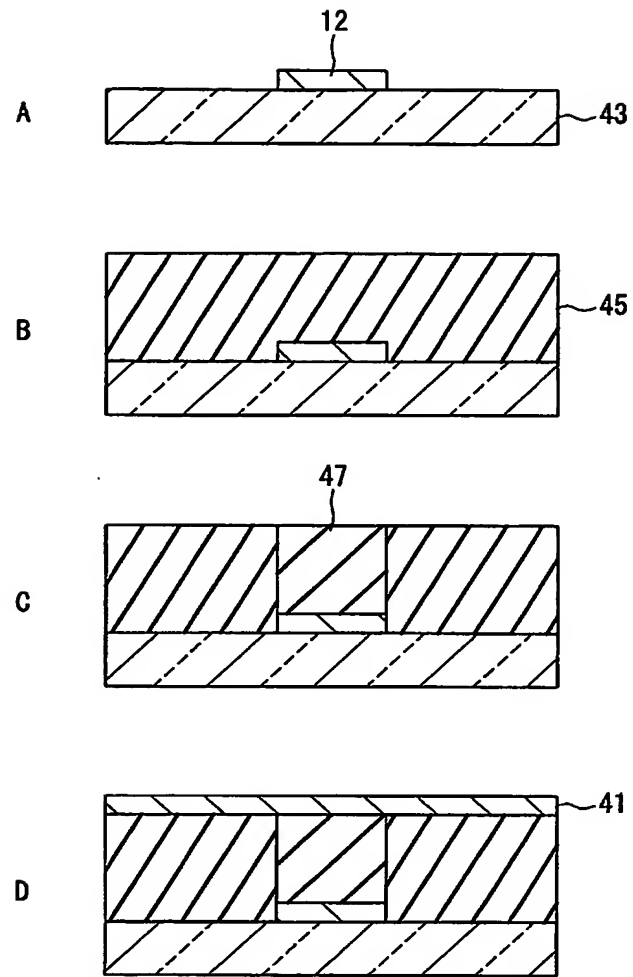
【図 6】



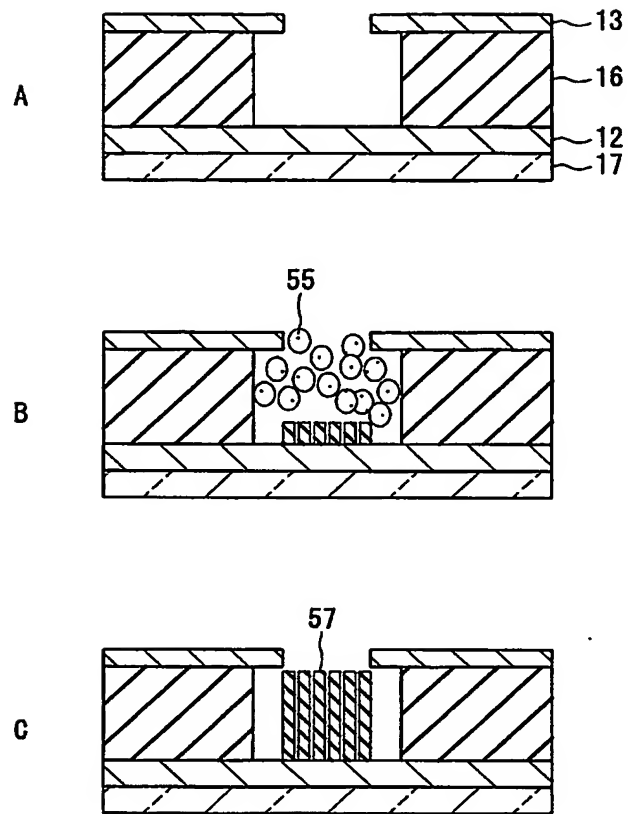
【図 7】



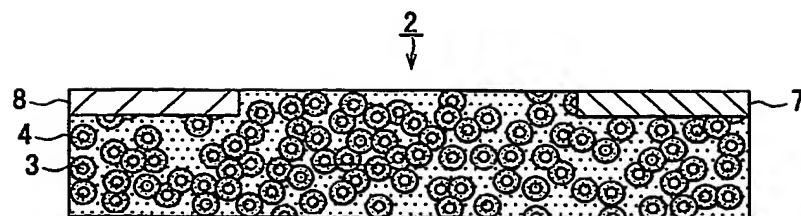
【図 8】



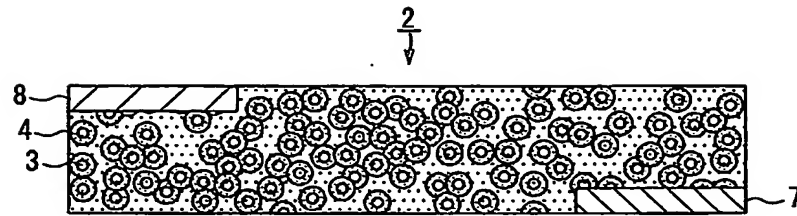
【図 9】



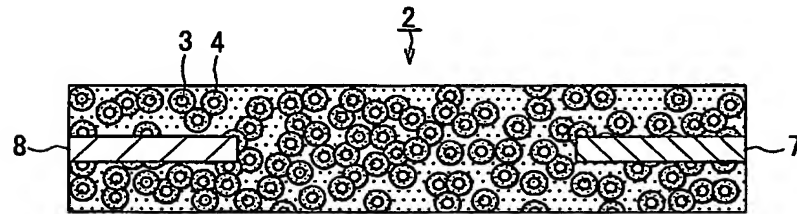
【図 10】



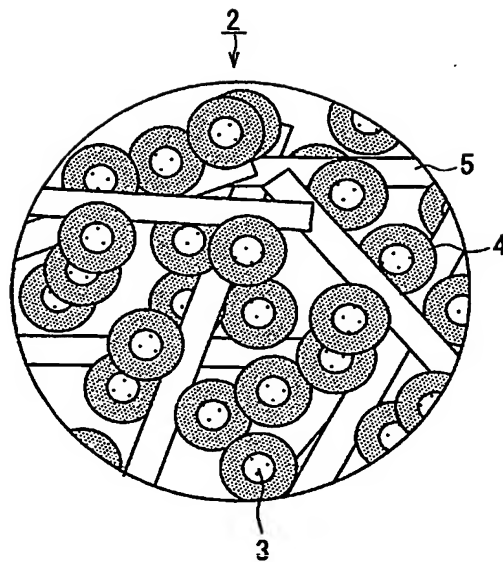
【図 1 1】



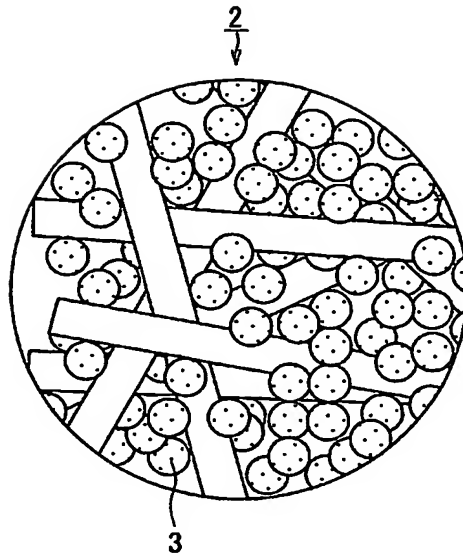
【図 1 2】



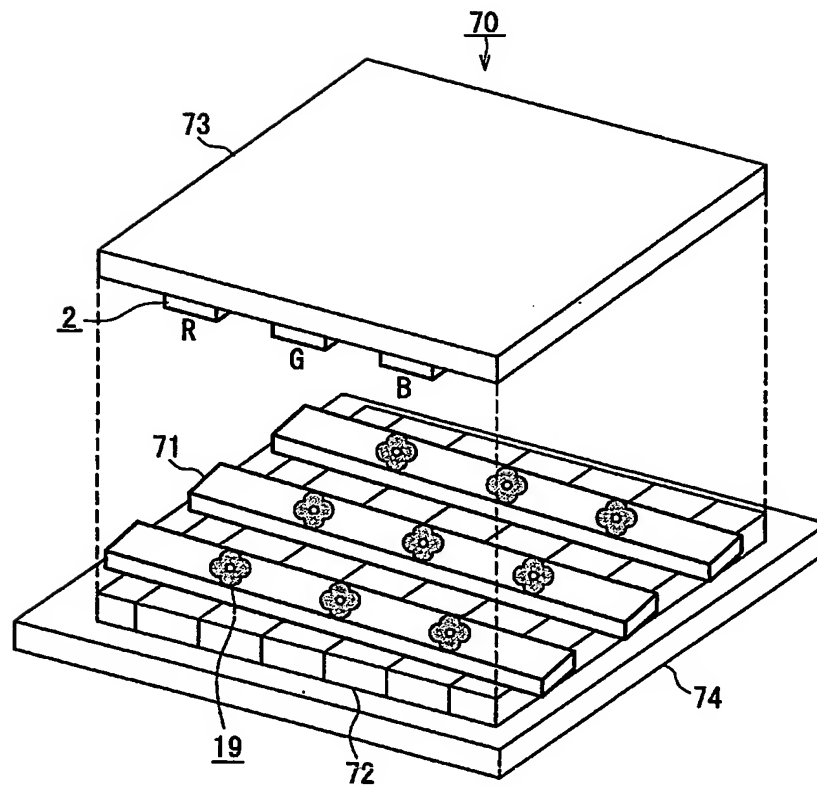
【図 1 3】



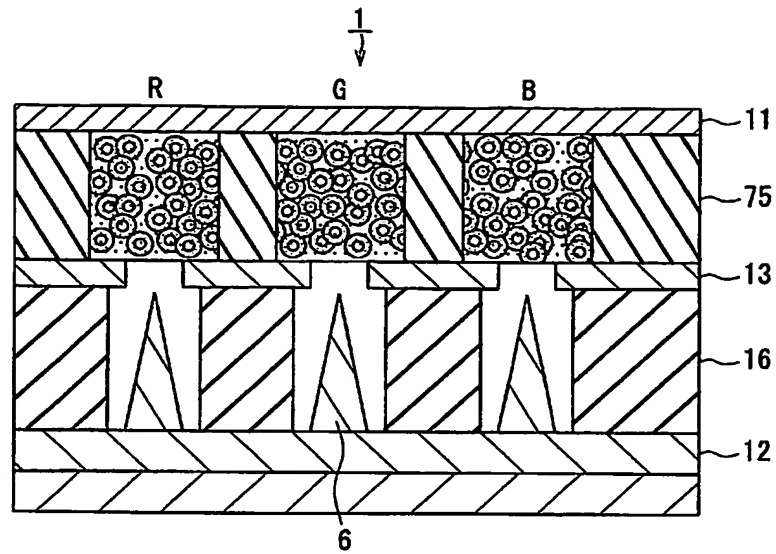
【図 14】



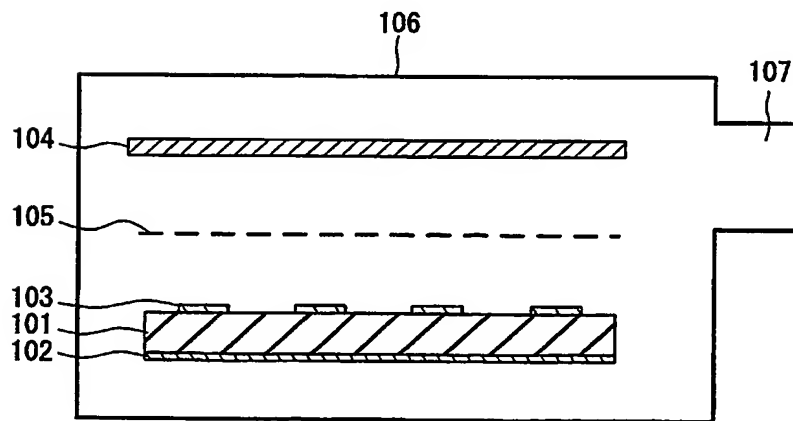
【図 15】



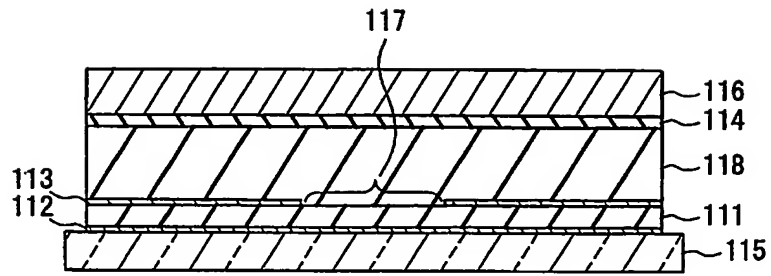
【図 16】



【図 17】



【図 18】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 薄膜形成のプロセス、真空系をほとんど必要とせず、キャリア増倍層を必要としない構造や加工が容易である発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の発光素子(1)は電子放出体(19)、多孔質発光体(2)及び一対の電極(7,8)を含み、多孔質発光体(2)は無機蛍光体粒子を含み、かつ多孔質発光体(2)は電子放出体(19)から発生する電子によって照射されるように電子放出体に隣接して配置する。一対の電極(7,8)は多孔質発光体(2)の少なくとも一部に電界が印加されるように設置する。電子放出体(19)に電界を印加し、電子を放出させるとともに多孔質発光体層(2)の少なくとも一部に交番電界を印加すると、放出された電子が多孔質発光体層(2)で雪崩的に沿面放電を発生する。その際、加速された電子が発光中心を励起して多孔質発光体層(2)が発光する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 3 1 7 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社